

О ЛОКАЛЬНОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ВАЛЕНТНОГО СОСТОЯНИЯ ЖЕЛЕЗА В ЗЕРНАХ РЯДА ОКСИДНЫХ МИНЕРАЛОВ НА ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОМ МИКРОАНАЛИЗАТОРЕ

Даниленко И.А.^{1,2}, Замятин Д.А.^{1,2}, Вотяков С.Л.¹, Чашухин И.С.¹

¹Институт геологии и геохимии им А.Н.Заварицкого УрО РАН, г. Екатеринбург, ira.dnl2014@gmail.com

²Уральский федеральный университет имени Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Соотношение окисной и закисной валентных форм переменного-валентных элементов в минералах – важный показатель окислительно-восстановительных условий их образования и эволюции. Для определения этого соотношения используются как традиционные химические (объемные), так и физические методы анализа – «интегральные» (для Fe – мессбауэровская спектроскопия и др.) и локальные (XANES-спектроскопия и др.). Сопоставление результатов, получаемых в рамках данных методов, сталкивается со значительными сложностями вследствие широко распространенной неоднородности состава зерен и вариаций степени окисления элементов по объему. Электронно-зондовый микроанализ является основным методом определения состава минералов с микронной локальностью; при этом значение степени окисления железа в пробах ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{общ}}$) оценивается на основе предположения о стехиометричности химического состава минералов, что достаточно спорно для ряда минералов, в частности, хромшпинели [Чашухин и др., 2007]. В работах [Hofer et al., 2007; Fialin et al., 2001] показано, что значение $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ в благородной шпинели, гранате, пироксене, амфиболе ряде других минералов может быть оценено по отношению интенсивностей рентгеновских эмиссионных (РЭ) линий $\text{Fe}L_{\alpha}/L_{\beta}$, зарегистрированных с

использованием современных электронно-зондовых микроанализаторов. В настоящей работе сообщается о развитии и апробации локальной методики оценки на микроанализаторе Cameca SX100 степени окисления $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{общ}}$ в ряде оксидных минералов, в том числе хромшпинели.

Образцы и методики исследования. Исследованы хромшпинели из уральских ультрамафитовых массивов – Южный Крак (пробы 481, 552, 610, 7646), Войкаро-Сыннинского (6077), Алапаевского (7712, 7802), Кемпирсайского (6913) и Нижнетагильского (682) [Чашухин и др., 2007]; значение $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{общ}}$ по данным мессбауэровской спектроскопии варьирует в них от 8 до 42.3 % [Чашухин и др., 2007]. В качестве лабораторных образцов сравнения использованы минералы вюстит, гематит, ильменит, магнетит, ильменит, хромит, треворит. Состав минералов определен на микроанализаторе Cameca SX100; BSE-изображения и спектры $\text{Fe}L_{\alpha\beta}$ в интервале энергий 685-737 эВ получены для зерен минералов с использованием волновых спектрометров (кристалл-анализаторы ТАР, 15 кВ, 100 нА, диаметр пучка 20 мкм, время экспозиции - 140-420 мин). Для решения задачи количественной оценки значений $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{общ}}$ в минералах по РЭ-спектрам $\text{Fe}L_{\alpha,\beta}$ использован как стандартный подход, основанный на разложении

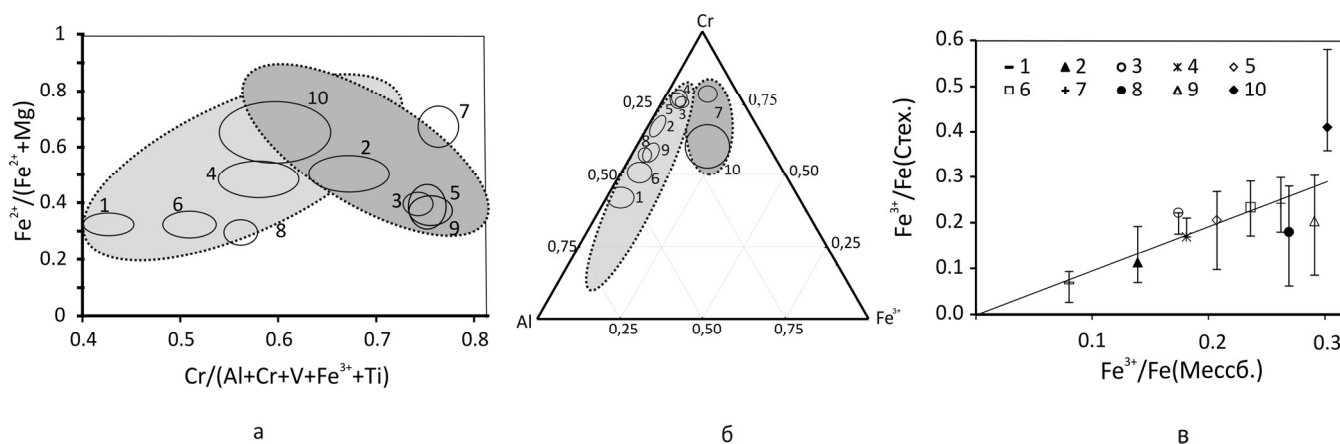


Рис. 1. Особенности химического состава хромшпинелей из ультрамафитов Урала (а, б) и соотношение в них величины $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{общ}}$ по мессбауэровским данным и по данным расчета в приближении стехиометричности состава (в).

1 – проба 610; 2 – 552; 3 – 6913; 4 – 481; 5 – 6077; 6 – 7712; 7 – 7646; 8 – 7746; 9 – 7802; 10 – 682. Залитые овалы – состав хромшпинелей из ультрамафитов Урала по данным [Чашухин и др., 2007]; не залитые овалы – вариации состава зёрен изученных хромшпинелей по данным настоящей работы

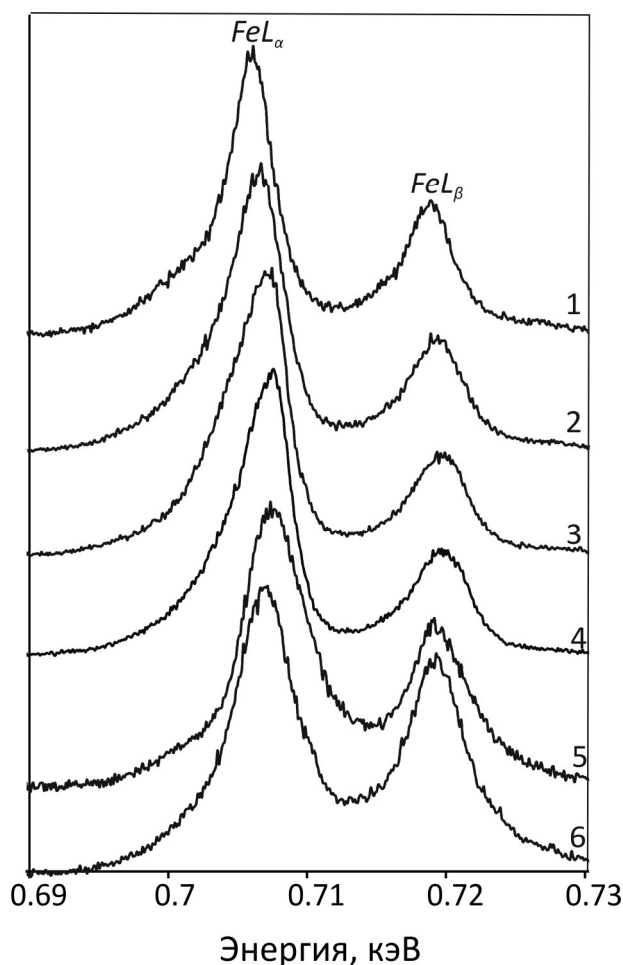


Рис. 2. РЭ-спектры $FeL_{\alpha,\beta}$ в вюстите (1), магнетите (2), гематите (3), треворите (4), хромите 7962 (5) и ильмените (6)

в программе PeakFit суперпозиционных линий в спектрах на составляющие с последующей оценкой отношения интенсивностей составляющих, так и метод центральных моментов [Kollias et al., 2011], в рамках которого оценка вариаций формы линий $FeL_{\alpha,\beta}$ проведена по значениям их начального момента ν_0 , дисперсии $\sigma = \mu_2^{1/2}$, коэффициентов асимметрии полос

$\gamma_1 = \mu_3/\sigma^3$ и эксцесса $\gamma_2 = \mu_4/\sigma^4 - 3$ (ν_0 и μ_n – начальный и центральные моменты полос).

Результаты. Состав хромшпинелей соответствует твердым растворам в ряду $MgAl_2O_4$ - $MgCr_2O_4$ - $FeAl_2O_4$ - $FeCr_2O_4$ - $MgFe_2O_4$ с широкими вариациями миналов - $Fe\# = Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Mg) = 0.29 \div 0.89$; $Cr\# = Cr/(Al+Cr+V+Fe^{3+}+Ti) = 0.35 \div 0.83$ ф.ед. (рис.1а-б). Достаточно значимо различается у образцов и значение $Fe^{3+}/Fe_{общ}$ (табл.), рассчитанное в приближении стехиометричности состава катионным методом [Finger et al., 1972], причем со степенью окисления Fe по данным мессбауэровской спектроскопии корреляция прослеживается только на качественном уровне (рис.1в). Вариации состава наблюдаются по Fe, Al, Mg, Cr как для центральной части, так и для периферии зерен.

Выполнен анализ составляющих линий РЭ-спектра $FeL_{\alpha,\beta}$; установлено, что для минералов ряда вюстит-магнетит-гематит отношение интенсивностей FeL_{β}/L_{α} (рис.3а), оцененное из модельного спектра, полученного при разложении экспериментальных данных, удовлетворительно коррелирует со значением $Fe^{3+}/Fe_{общ}$. В образцах хромшпинели линии $FeL_{\alpha,\beta}$ имеют явно неэлементарный характер, причем их форма достаточно значимо варьирует по пробам (рис.2); корреляции отношения интенсивностей FeL_{β}/L_{α} со значением $Fe^{3+}/Fe_{общ}$ не фиксируется; представляется, следуя [Hofer et al., 2007, Fialin et al., 2001], что наблюдаемые отклонения определяются контрастом массового коэффициента самопоглощения (μ/ρ) с двух сторон от края поглощения линии FeL_3 (706.8 эВ), расположенной вблизи линии FeL_{α} , а также FeL_2 (719.9 эВ) – вблизи FeL_{β} . Отмечено, что форма РЭ-линии $FeL_{\alpha,\beta}$ в хромшпинели и ильмените достаточно значимо отличается от таковой в других изученных оксидных минералах (рис.2); можно предположить, что в этих минералах с высоким средним атомным

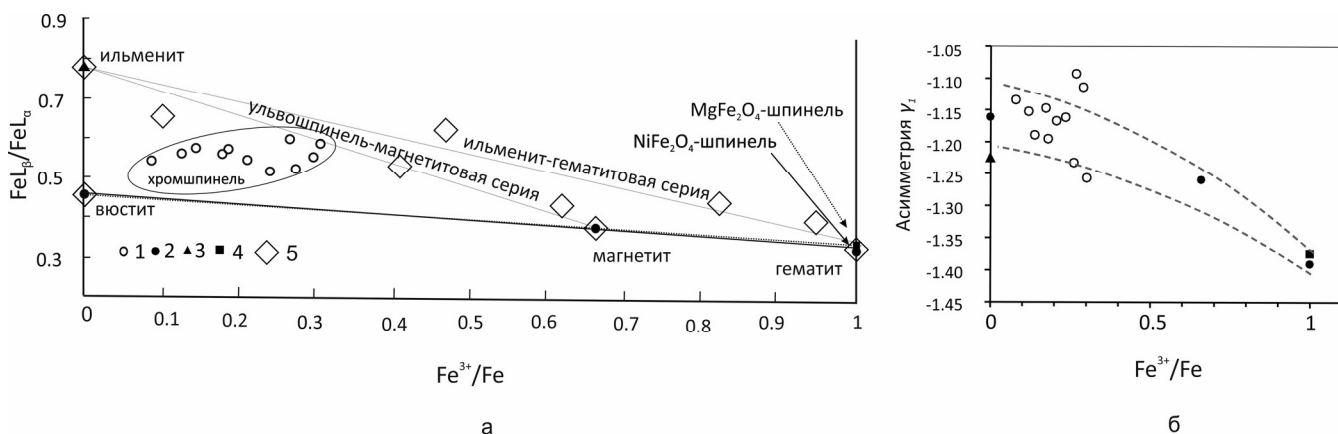


Рис. 3. Соотношение FeL_{β}/L_{α} (а) и коэффициента асимметрии γ_1 линии FeL_{α} (б) с величиной $Fe^{3+}/Fe_{общ}$ по данным мессбауэровской спектроскопии в хромшпинели (1), оксидах железа (2), ильмените (3), треворите (4) и в ряде железосодержащих минералов (5) по данным работы [Albee et al., 1970]

Таблица. Состав, значение $Fe^{3+}/Fe_{\text{общ}}$ по данным мессбауэровской спектроскопии и по данным расчета в приближении стехиометричности состава, величина начального момента ν_0 и коэффициента асимметрии γ_1 линий $FeL\alpha/L\beta$ для ряда хромшпинелей из ультрамафитов Урала

Оксид	Проба											
	610		552		481		7712		7646		7802	
	C*	Δ^{**}	C	Δ	C	Δ	C	Δ	C	Δ	C	Δ
TiO ₂	0.02	0.02	0.1	0.05	0.14	0.04	0.30	0.05	0.08	0.05	0.27	0.04
Cr ₂ O ₃	36.79	1.00	52.24	1.09	45.20	1.27	41.86	0.74	55.69	1.21	44.40	0.66
V ₂ O ₃	0.10	0.01	0.22	0.02	0.18	0.02	0.19	0.01	0.18	0.03	0.17	0.01
Al ₂ O ₃	32.01	0.92	14.92	0.73	19.46	0.90	24.88	0.54	4.44	0.46	23.38	0.20
FeO	14.13	0.44	21.06	0.84	22.23	0.61	16.09	0.29	30.56	1.46	14.82	0.35
MnO	0.07	0.03	0.16	0.02	0.16	0.03	0.07	0.03	0.25	0.03	0.06	0.03
MgO	16.12	0.29	10.30	0.36	11.08	0.41	15.65	0.37	6.56	0.50	15.84	0.35
CaO	н. о.***	-	н. о.	-	н. о.	-	н. о.	-	н. о.	-	н. о.	-
NiO	0.12	0.02	н. о.	-	0.08	0.03	0.15	0.02	0.07	0.02	0.12	0.03
ZnO	н. о.	-	0.16	0.02	0.19	0.04	н. о.	-	0.21	0.06	н. о.	-
K ₂ O	н. о.	-	н. о.	-	н. о.	-	н. о.	-	н. о.	-	н. о.	0.03
$Fe^{3+}/Fe_{\text{общ}}$ (стех.)	0.07	0.02	0.11	0.03	0.17	0.05	0.23	0.03	0.24	0.06	0.20	0.05
$Fe^{3+}/Fe_{\text{общ}}$ (мессб.)	0.08		0.139		0.181		0.236		0.262		0.236	
ν_0 , кэВ ($FeL\alpha$)	0.7046		0.7048		0.7048		0.7047		0.7049		0.7045	
γ_1 ($FeL\alpha$)	-1.1347		-1.1897		-1.1955		-1.1618		-1.2328		-1.1142	
ν_0 , кэВ ($FeL\beta$)	0.7229		0.7224		0.7224		0.7227		0.7220		0.7228	
γ_1 ($FeL\beta$)	0.6940		0.8049		0.8138		0.7310		0.9006		0.7062	

Примечание. *содержание, мас. %; **относительное стандартное отклонение по серии проб, %; *** ниже пределов обнаружения.

номером линия $FeL\alpha$ испытывает особенно сильное поглощение за счет элементов Cr и Ti. Последнее обуславливает «выпадение» Cr- и Ti-содержащих оксидов из тренда изменения отношения интенсивностей $FeL\beta/L\alpha$ от величины $Fe^{3+}/Fe_{\text{общ}}$.

Выполнен анализ значений начального и центральных моментов линий $FeL\alpha/L\beta$ (табл.); показано наличие пропорциональной связи значений ν_0 и γ_1 ; установлена качественная обратная корреляция параметра γ_1 линии $FeL\alpha$ со значением $Fe^{3+}/Fe_{\text{общ}}$ (рис.3); предложено использовать данный параметр для формирования калибровочной зависимости от $Fe^{3+}/Fe_{\text{общ}}$.

Работа выполнена в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» в рамках темы № 0316-2019-0004 государственного задания ИГГ УрО РАН и при поддержке гранта РНФ № 16-17-10283.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чашухин И.С., Вотяков С.Л., Щапова Ю.В. Кристаллохимия хромшпинели и окситермобарометрия ультрамафитов складчатых областей. Монография. Екатеринбург, 2007.
2. Albee A.L., Chodos A.A. Semiquantitative electron microprobe determination of Fe^{2+}/Fe^{3+} and Mn^{2+}/Mn^{3+} in oxides and silicates and its application to petrologic problems // American Mineralogist. 1970. V.55, № 3/4, P. 103-107.
3. Fialin M., Wagner C. Metrich N. et al. $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ vs. $FeL\alpha$ peak energy for minerals and glasses: Recent advances with the electron microprobe // American Mineralogist. 2001. V. 86, P. 456–465.
4. Finger L.W The uncertainty of the calculated ferric iron content of a microprobe analysis // Carneg. Inst. Wash. Year Book. 1972. V.71, P. 600-603.
5. Hofer H. E. Brey G. P. The iron oxidation state of garnet by electron microprobe: Its determination with the flank method combined with major-element analysis// American Mineralogist. 2007, V.92, P. 873–885.
6. Kollias P., Rémillard J., Luke E., Szyrmer W. Cloud radar Doppler spectra in drizzling stratiform clouds: 1. Forward modeling and remote sensing application // J. Geophys. Res. 2011. V.116, D13201.